

51

Int. Cl. 2:

19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

C 09 B 29/36

C 09 B 39/00

DEUTSCHES



PATENTAMT

DE 27 21 955 A 1

Offenlegungsschrift

27 21 955

11

Aktenzeichen:

P 27 21 955.2

21

Anmeldetag:

14. 5. 77

22

Offenlegungstag:

23. 11. 78

43

30

Unionspriorität:

32 33 31

—

54

Bezeichnung:

Azofarbstoffe

71

Anmelder:

BASF AG, 6700 Ludwigshafen

72

Erfinder:

Kurtz, Walter, Dipl.-Chem. Dr., 6702 Bad Dürkheim;
Horn, Dieter, Dipl.-Chem. Dr.; Ditter, Walter, 6900 Heidelberg

DE 27 21 955 A 1

© 11. 78 809 847/274

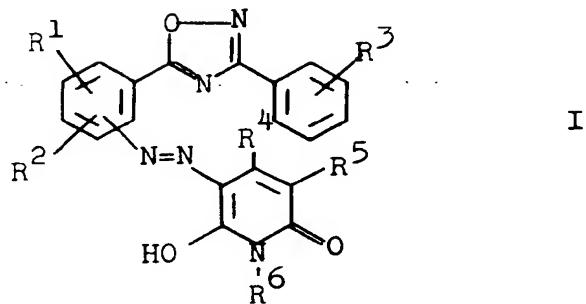
15/80

Unser Zeichen: O.Z. 32 579 Bg/ah

6700 Ludwigshafen, 11.05.1977

Patentansprüche

1. Azofarbstoffe, die in Form der freien Basen der allgemeinen Formel I



entsprechen, in der

R^1 Wasserstoff, Chlor, Brom, Methyl, Trifluormethyl, Methoxy, Nitro oder einen Rest X,

R^2 Wasserstoff, Chlor oder Nitro,

R^3 Wasserstoff, Chlor, Brom, Methyl, Methoxy, Nitro oder einen Rest X,

R^4 Wasserstoff oder C_1 - bis C_3 -Alkyl,

R^5 Cyan, Carbamoyl oder Acetyl,

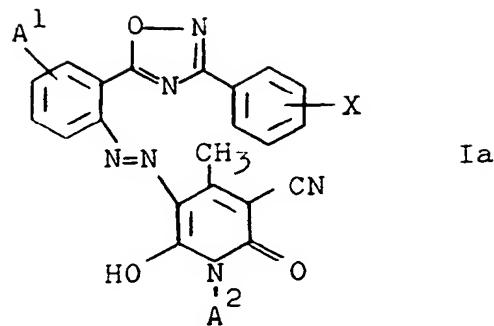
R^6 Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Cycloalkyl oder einen Rest X und

X einen aminogruppenhaltigen Rest

bedeuten, wobei das Molekül mindestens einen Rest X enthält.

2. Farbstoffe gemäß Anspruch 1 der Formel

2721955



Ia

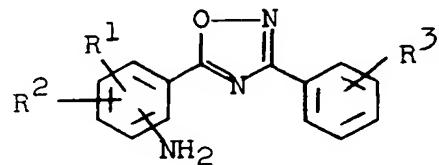
in der

A¹ Wasserstoff, Chlor, Brom oder Nitro und

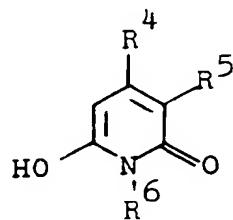
A² Wasserstoff, C₁- bis C₁₂-Alkyl, Cyclohexyl, Benzyl oder
einen Rest X bedeuten und

X die angegebene Bedeutung hat.

3. Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen gemäß Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, daß man eine Diazoniumverbindung von
Aminen der Formel II



mit Verbindungen der Formel III



kuppelt.

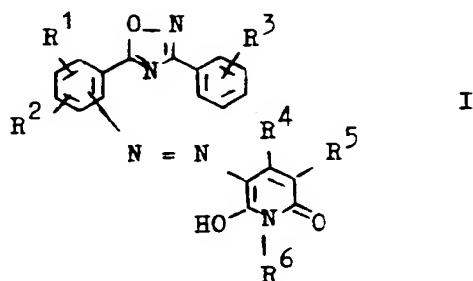
4. Verwendung der Farbstoffe gemäß Anspruch 1 als Zusatz zu
Pigmentfarbstoffen zur Verbesserung des Fließverhaltens.

-3-

809847/0274

Azofarbstoffe

Die Erfindung betrifft Verbindungen, die in Form der freien Basen der allgemeinen Formel I



entsprechen, in der

R¹ Wasserstoff, Chlor, Brom, Methyl, Trifluormethyl, Methoxy, Nitro
oder einen Rest X,

R² Wasserstoff, Chlor oder Nitro,

R³ Wasserstoff, Chlor, Brom, Methyl, Methoxy, Nitro oder einen Rest X,

R⁴ Wasserstoff oder C₁- bis C₃-Alkyl,

R⁵ Cyan, Carbamoyl oder Acetyl,

R⁶ Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Cycloalkyl
oder einen Rest X und

X einen aminogruppenhaltigen Rest bedeuten,

wobei das Molekül mindestens einen Rest X enthält.

2721955

Alkylreste R^4 sind z. B. Propyl oder Äthyl und insbesondere Methyl, Reste R^6 sind neben Wasserstoff und den Resten X z. B. C_1 - bis C_{16} -Alkyl, das noch durch Hydroxy oder C_1 - bis C_8 -Alkoxy substituiert sein kann, Cyclohexyl, Benzyl oder Phenyläthyl. Im einzelnen seien zudem CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 , C_4H_9 , C_5H_{11} , C_6H_{13} , C_8H_{17} , $C_{12}H_{25}$, $C_{16}H_{33}$, CH_2CH_2OH , $CH_2CH_2OCH_3$, $CH_2CH_2OC_4H_9$, $(CH_2)_3OH$, $(CH_2)_3OCH_3$, $(CH_2)_3OC_2H_5$, $(CH_2)_3OC_3H_7$, $(CH_2)_3OC_4H_9$, $(CH_2)_3OCH_2CH_2$ - $\begin{smallmatrix} C_2H_5 \\ | \\ C_4H_9 \end{smallmatrix}$, $(CH_2)_3OC_8H_{17}$ oder $CH_2CHOHCH_3$ genannt. Bevorzugte Reste R^6 sind Wasserstoff, die Reste X sowie CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 , C_4H_9 , C_5H_{11} , $CH_2CH_2CHC_4H_9$, $C_{12}H_{25}$, $C_{13}H_{27}$, C_2H_5 , $C_2H_4OCH_3$, $C_3H_6OC_2H_5$, $C_3H_6OC_{13}H_{27}$.

Reste X sind z. B. Aminoalkyl-, Alkylaminoalkyl-, Dialkylaminoalkyl-, Cycloalkylaminoalkyl- oder Aralkylaminoalkyl-Gruppen sowie Reste, die Stickstoff als Ringglied enthalten und Polyaminoalkylreste. Alle diese Reste können mit Ausnahme von R^6 auch über das Brückenglied $-SO_2NH-$ oder $-CONH-$ gebunden sein. Die Alkylgruppen der Reste X können dabei noch z. B. durch Hydroxy-, C_1 - bis C_8 -Alkoxy oder Phenoxy substituiert und durch Sauerstoff unterbrochen sein.

Die Reste X haben in der Regel insgesamt 1 bis 18 Kohlenstoffatome, bevorzugt sind 3 bis 15 und insbesondere 3 bis 12 Kohlenstoffatome. Bei Polyaminoalkylresten ist die Alkylkette durch NH-Gruppen unterbrochen, Stickstoff als Ringglied enthaltende Reste sind vorzugsweise gesättigt.

-5-

809847/0274

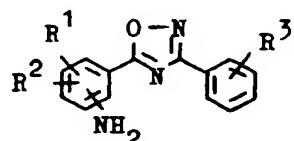
2721955

Einzelne Reste X sind beispielsweise CH_2NH_2 , CH_2NHCH_3 , $\text{CH}_2\text{NHC}_2\text{H}_5$, $\text{CH}_2\text{NHC}_5\text{H}_{13}$, $\text{CH}_2\text{NHC}_8\text{H}_{17}$, $\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH-C}_4\text{H}_9$, $\text{CH}_2\text{NHC}_{13}\text{H}_{27}$, $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$, $\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$, $\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_5\text{H}_{11})_2$, $\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_{13})_2$, $\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_7\text{H}_{15})_2$, $\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_8\text{H}_{17})_2$, $\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OCH}_3)_2$, $\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, $\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OC}_3\text{H}_7)_2$, $\text{CH}_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{CH}_2\text{NHCH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CHCH}_3)_2$, $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{NHC}_3\text{H}_7$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{NHC}_2\text{H}_5$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{NHC}_5\text{H}_{13}$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}(\text{C}_5\text{H}_{10})_2$, $\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2$, $\text{C}_3\text{H}_6\text{NHCH}_3$, $\text{C}_3\text{H}_6\text{NHC}_2\text{H}_5$, $\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$, $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$, $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$, $\text{CH}_2\text{NH}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH}_2$, $\text{CH}_2\text{NHC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $\text{CH}_2\text{NHC}_3\text{H}_6\text{NHCH}_3$, $\text{CH}_2\text{NHC}_3\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $\text{CH}_2\text{NHC}_3\text{H}_6\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{CH}_2\text{NHC}_4\text{H}_8\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $\text{CH}_2\text{NHC}_4\text{H}_8\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{CH}_2\text{-N}-\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{CH}_2\text{-N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$, $\text{CH}_2\text{-N}(\text{CH}_2\text{O})$, $\text{CH}_2\text{-N}(\text{CH}_2\text{N}-\text{CH}_3)$, $\text{CH}_2\text{-NHC}_2\text{H}_4\text{-N}(\text{CH}_2\text{NH})$, $\text{CH}_2\text{NHC}_2\text{H}_4\text{NHC}_2\text{H}_4\text{NH}_2$, $\text{CH}_2\text{NHC}_3\text{H}_6\text{NHC}_3\text{H}_6\text{NH}_2$, $\text{CH}_2\text{NHC}_3\text{H}_6\text{OC}_4\text{H}_8\text{OC}_3\text{H}_6\text{NH}_2$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{NHC}_3\text{H}_6\text{NH}_2$, $\text{C}_3\text{H}_6\text{NHC}_3\text{H}_6\text{NH}_2$, $\text{C}_3\text{H}_6\text{NHC}_2\text{H}_4\text{NHC}_3\text{H}_6\text{NH}_2$, $\text{C}_3\text{H}_6\text{NHC}_3\text{H}_6\text{NHC}_3\text{H}_6\text{NH}_2$, $\text{C}_3\text{H}_6\text{NHC}_3\text{H}_6\text{NHC}_3\text{H}_6\text{NH}_2$, $\text{SO}_2\text{NHC}_2\text{H}_4\text{NH}_2$, $\text{SO}_2\text{NHC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $\text{SO}_2\text{NHC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{SO}_2\text{NHC}_3\text{H}_6\text{NHCH}_3$, $\text{SO}_2\text{NHC}_3\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $\text{SO}_2\text{NHC}_3\text{H}_6\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{SO}_2\text{NHC}_3\text{H}_6\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$, $\text{SO}_2\text{NHC}_3\text{H}_6\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$, $\text{SO}_2\text{NHC}_4\text{H}_8\text{NHCH}_3$, $\text{SO}_2\text{NHC}_4\text{H}_8\text{NHC}_2\text{H}_5$, $\text{SO}_2\text{NHC}_4\text{H}_8\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $\text{SO}_2\text{NHC}_4\text{H}_8\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{SO}_2\text{NHC}_3\text{H}_6\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{SO}_2\text{NHC}_2\text{H}_4\text{-N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$, $\text{SO}_2\text{-N}-\text{C}_6\text{H}_5\text{NCH}_3$, $\text{CO}_2\text{NHC}_2\text{H}_4\text{NH}_2$, $\text{CO}_2\text{NHC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $\text{CO}_2\text{NHC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{CO}_2\text{NHC}_3\text{H}_6\text{NHCH}_3$, $\text{CO}_2\text{NHC}_3\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $\text{CO}_2\text{NHC}_3\text{H}_6\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{CO}_2\text{NHC}_3\text{H}_6\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$, $\text{CO}_2\text{NHC}_3\text{H}_6\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$, $\text{CO}_2\text{NHC}_4\text{H}_8\text{NHCH}_3$, $\text{CO}_2\text{NHC}_4\text{H}_8\text{NHC}_2\text{H}_5$, $\text{CO}_2\text{NHC}_4\text{H}_8\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $\text{CO}_2\text{NHC}_4\text{H}_8\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{CO}_2\text{NHC}_3\text{H}_6\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{CO}_2\text{NHC}_2\text{H}_4\text{-N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$, $\text{CO}_2\text{-N}-\text{C}_6\text{H}_5\text{NCH}_3$,

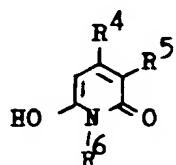
2721955

Von den Resten X sind z. B. folgende bevorzugt: $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$,
 $\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$, $\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$, $\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_5\text{H}_{11})_2$, $\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OCH}_3)_2$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$,
 $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{NHCH}_3$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{N}(\text{CH}_3)_2$,
 $\text{C}_3\text{H}_7\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$, $\text{C}_4\text{H}_9\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{CH}_2\text{NHC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$,
 $\text{CH}_2\text{NHC}_3\text{H}_7\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $\text{CH}_2\text{NHC}_3\text{H}_7\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{CH}_2\text{NHC}_4\text{H}_9\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{CH}_2-\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4$,
 $\text{CH}_2-\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$, $\text{SO}_2\text{NHC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $\text{SO}_2\text{NHC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$,
 $\text{SO}_2\text{NHC}_3\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $\text{SO}_2\text{NHC}_3\text{H}_6\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{SO}_2\text{NHC}_3\text{H}_6\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$, $\text{SO}_2\text{NHC}_4\text{H}_8\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$,
 $\text{SO}_2\text{NHC}_4\text{H}_8\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $\text{SO}_2\text{NHC}_2\text{H}_4-\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$, $\text{SO}_2-\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$, $\text{CO}_2\text{NHC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$,
 $\text{CO}_2\text{NHC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{CO}_2\text{NHC}_3\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $\text{CO}_2\text{NHC}_3\text{H}_6\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{CO}_2\text{NHC}_3\text{H}_6\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$,
 $\text{CO}_2\text{NHC}_4\text{H}_8\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{CO}_2\text{NHC}_4\text{H}_8\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $\text{CO}_2\text{NHC}_2\text{H}_4-\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$, $\text{CO}_2-\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$,
 $\text{C}_3\text{H}_6\text{NHC}_2\text{H}_4\text{NHC}_3\text{H}_6\text{NH}_2$, $\text{C}_3\text{H}_6\text{NHC}_3\text{H}_6\text{NHC}_3\text{H}_6\text{NH}_2$, $\text{C}_3\text{H}_6\text{NHC}_3\text{H}_6\text{NHC}_3\text{H}_6\text{NH}_2$.

Zur Herstellung der Verbindungen der Formel I kann man eine Diazonium-verbindung von Aminen der Formel II



mit Verbindungen der Formel III



kuppeln.

2721955

Diazotierung und Kupplung verlaufen dabei ohne Besonderheiten, Einzelheiten können den Beispielen entnommen werden, in denen sich Angaben über Teile und Prozente, sofern nicht anders vermerkt, auf das Gewicht beziehen.

Die Reste X sind in den Einzelkomponenten der Formel II und/oder III enthalten. Sie werden in der Regel bei den Resten R¹ und R³ über Halogenverbindungen, bei R⁶ bei der Herstellung der Pyridone nach im Prinzip bekannten Methoden eingeführt. Repräsentative Methoden sind bei den Beispielen angegeben.

Die Verbindungen der Formel I sind vorzüglich zur Verbesserung des Fließverhaltens von Pigmenten geeignet, denen sie in der Regel zu diesem Zweck in Mengen von 0,5 bis 10 % zugesetzt werden. Sie können in Form der freien Basen aber auch als Salze verwendet werden, wobei die Salze teilweise bevorzugt sind. Als Salze kommen insbesondere solche mit organischen Anionen, vorzugsweise langkettige Alkyl- oder Arylsulfonate, in Betracht. Im einzelnen seien als Sulfonsäuren beispielsweise genannt: Methansulfonsäure, Äthansulfonsäure, Butansulfonsäure, Octansulfonsäure, Decansulfonsäure, Dodecansulfonsäure, Tridecansulfonsäure, Hexadecansulfonsäure, Octadecansulfonsäure, Benzolsulfonsäure, α - und β -Naphthalinsulfonsäure, o- und p-Toluolsulfonsäure, Xyloolsulfonsäure, p-tert.-Butylbenzolsulfonsäure, o-Hydroxy-tert.-butylbenzolsulfonsäure, p-Hexylbenzolsulfonsäure, Octylbenzolsulfonsäure, Nonylbenzolsulfonsäure, Dodecylbenzolsulfonsäure, Hexadecylbenzolsulfonsäure, Octadecylbenzolsulfonsäure, o-Hydroxy-m, m'- bis -docylbenzolsulfonsäure, o-Hydroxynonylbenzolsulfonsäure, o-Hydroxydodecylbenzolsulfonsäure, Hydroxy-hexadecylbenzolsulfonsäure, Hydroxyoctadecylbenzolsulfonsäure, Monoalkyl- und Dialkylnaphtholsulfonsäuren, deren Alkyl 1 bis 20 C-Atome aufweisen, 1-Alken-1-sulfonsäuren

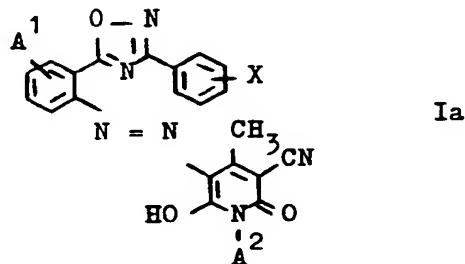
809847/0274

-8-

2721955

mit 8 bis 20 C-Atomen und 2-Hydroxy-Alkan-1-sulfonsäuren mit 8 bis 20 C-Atomen.

Von besonderer technischer Bedeutung sind Verbindungen der Formel Ia



in der

A¹ Wasserstoff, Chlor, Brom oder Nitro und

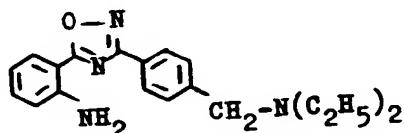
A² Wasserstoff, C₁- bis C₁₂-Alkyl, Cyclohexyl, Benzyl oder einen Rest, bedeuten und X die angegebene Bedeutung hat.

Im Phenylring steht der Rest X vorzugsweise in p-Stellung und vorzugsweise enthalten die Verbindungen der Formel I einen Rest X.

Allgemeine Verfahren zur Darstellung von Verbindung der **2721955**
Formeln II und III

Verfahren A

151 Teile p-Cyanbenzylchlorid werden in 200 Teile Diäthylamin eingetragen und 2 Stunden am Rückfluß erhitzt. Der Überschuß an Amin wird abdestilliert, der Rückstand in 300 Teilen Wasser und 250 Teilen Isobutanol gelöst und mit 85 Teilen Hydroxylammoniumsulfat unter Zusatz von 58 Teilen techn. Soda und 10 Teilen des Natriumsalzes der Diäthylentriaminopentaessigsäure 5 Stunden erhitzt. Man läßt auf 50° abkühlen, trägt 150 Teile Isatosäureanhydrid ein und stellt danach mit 50prozentiger Natronlauge einen pH-Wert von 11 ein. Das Isobutanol wird durch Einleiten von Dampf quantitativ abdestilliert; danach wird auf 10°C abgekühlt, der Feststoff abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält 280 Teile der Verbindung der Formel

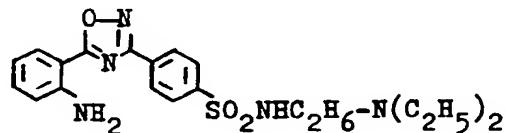


Der Rohschmelzpunkt beträgt 62°C, nach dem Umkristallisieren aus Alkohol/Wasser 69°C.

2721955

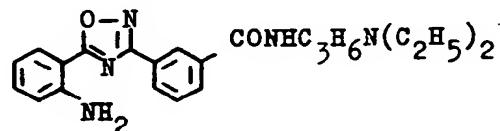
Verfahren B

201 Teile 4-Cyanbenzolsulfonsäurechlorid werden langsam in 130 Teile Diäthylaminopropylamin eingetragen, wobei die Temperatur auf 60 °C ansteigt. Das viskose Reaktionsgemisch wird in 250 Teilen Isobutanol und 300 Teilen Wasser gelöst. Danach wird weiter wie bei Verfahren A beschrieben verfahren. Nach beendigter Reaktion wird mit Salzsäure neutral gestellt, abgesaugt und getrocknet. Man erhält 292 Teile der Verbindung der Formel mit Schmelzpunkt 102 °C:



Verfahren C

165 Teile m-Cyanbenzoylchlorid werden unter Kühlen in 260 Teile Diäthylaminopropylamin eingetropft und 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird mit 300 Teilen Isobutanol versetzt und die organische Phase zwei mal mit 200 Teilen Wasser gewaschen. Die Isobutanolphase wird danach mit Hydroxylammoniumsulfat, Wasser und Soda wie in Verfahren A beschrieben weiter umgesetzt. Man isoliert 310 Teile der Verbindung der Struktur



Nach Umkristallisation aus Äthanol/Wasser erhält man einen Schmelzpunkt von 160 °C.

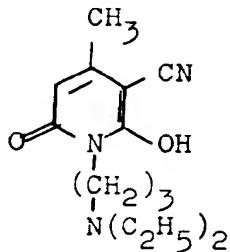
809847 / 0274

-11-

2721955

Verfahren D

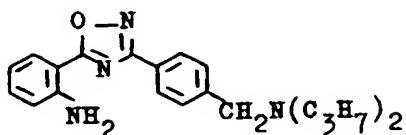
Zu 226 Teilen Cyanessigsäureäthylester in 300 Teilen Methanol werden bei 35°C 260 Teile Diäthylaminopropylamin zugetropft, dann wird 2 Stunden bei dieser Temperatur nachgerührt; anschließend werden 170 Teile Piperidin und 260 Teile Acetessigester langsam zugegeben und es wird 12 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Unter vermindertem Druck werden danach alle flüchtigen Bestandteile abdestilliert. Der Rückstand kristallisiert beim Stehen im Kühlschrank. Man isoliert 520 Teile der Verbindung der Formel mit dem Schmelzpunkt 175°C:



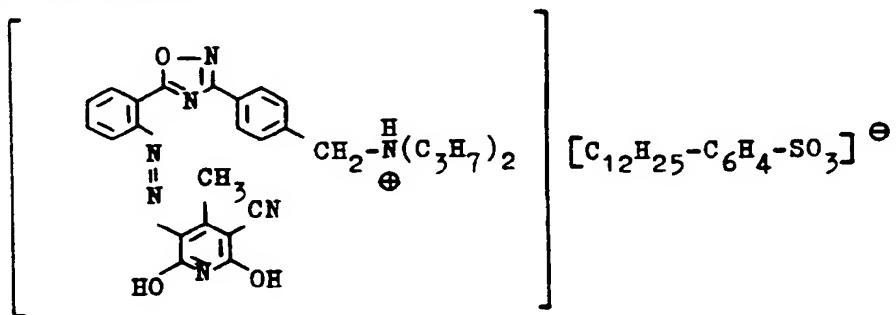
Auf prinzipiell gleiche Weise können auch die bei den folgenden Beispielen aufgeführten Diazo- und Kupplungskomponenten synthetisiert werden.

Beispiel 1

35 Teile des Amins der Formel

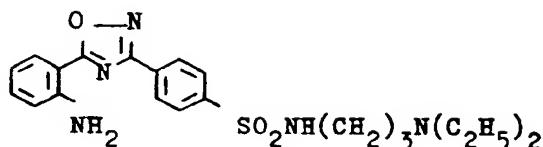


werden in 40 Teilen konz. Salzsäure und 150 Teilen Wasser 30 Minuten bei 60 °C gerührt. Mit Eis wird auf 0 °C gekühlt und durch Zugabe von 30 Volumenteilen 2% proz. NaNO_2 -Lösung diazotiert. Nach 3 Stunden wird der Nitritüberschub mit Amidosulfonsäure zerstört und zur Diazoniumsalzlösung eine Lösung von 15 Teilen Dihydroxycyanmethylypyridin in 400 Teilen Wasser/60 Teilen 2n-Natronlauge langsam zugegeben. Mit 2n Natronlauge wird pH 6 eingestellt, 30 Minuten nachgerührt, durch Einleiten von Dampf auf 60 °C erhitzt und mit 33 Teilen Dodecylbenzolsulfonsäure in 100 Teilen Wasser versetzt. Danach wird abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Man erhält 83 Teile des Farbstoffs der Formel



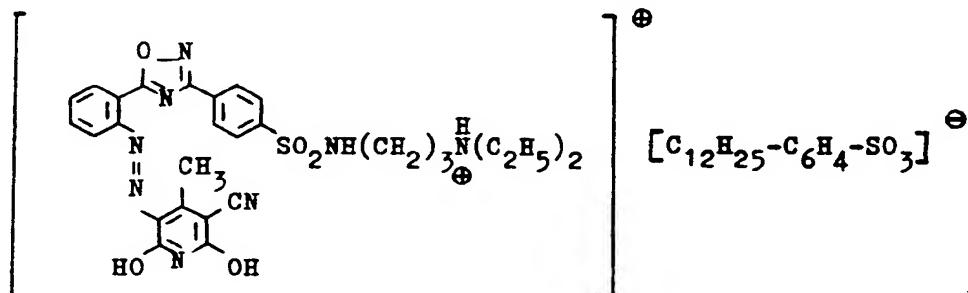
Beispiel 2

43 Teile des Amins der Formel



werden in 80 Teilen Dimethylformamid gelöst und in ein gut gerührtes Gemisch aus 200 Teilen Wasser, 500 Teilen Eis, 70 Teilen Eisessig und 48 Teilen konz. Salzsäure eingetropft. Danach wird durch Zugabe von 30 Volumenteilen NaNO₂-Lösung diazotiert und nach ca. 3 Stunden überschüssiges Nitrit mit Amidosulfonsäure zerstört.

Dazu werden 15 Teile Dihydroxycyanmethylypyridon, gelöst in 300 Teilen Wasser/60 Teilen 2n Natronlauge, getropft. Dann wird mit 5n Natronlauge pH 7 eingestellt, mit Dampf auf 80 °C erhitzt und 33 Teile Dodecylbenzolsulfonsäure in 100 Teile Wasser zugegeben. Man erhält 88 Teile des Farbstoffs der Formel



2721955

Analog Beispiel 2 erhält man mit den Diazo- und Kupplungskomponenten der folgenden Tabelle gelbe Farbstoffe

Bsp.	Diazokomp.	Kupplungskomp.	Salzbildung mit
3			Hexadecylbenzolsulfonsäure
4	"		Dodecylbenzolsulfonsäure
5	"		-
6			Dodecylbenzolsulfonsäure
7	"	"	Hexadecylbenzolsulfonsäure
8			Dodecansulfonsäure

809847 / 0274

-15-

2721955

Bsp.	Diazokomp.	Kupplungskomp.	Salzbildung mit
------	------------	----------------	-----------------

9			Dodecylbenzoësulfon-säure
10	"	"	Diisobutylnaphthalin-sulfonsäure
11	"		"
12	"		-
13			Nonylbenzolsulfon-säure
14	"		Dodecylbenzolsulfon-säure
15	"		Octansulfonsäure
16			Dodecylbenzolsulfon-säure
17	"		"

809847 / 0274

2721955

Bsp. Diazokomp.

Kupplungskomp.

Salzbildung mit

18			Dodecylbenzolsulfon-säure
19	"	"	Alkylhexynaphthalin-1-sulfonsäure
20	"		Dodecylbenzolsulfon-säure
21	"		-
22	"		-
23			Dodecylbenzolsulfon-säure
24		"	"

809847 / 0274

-17-

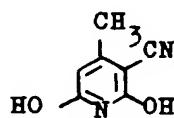
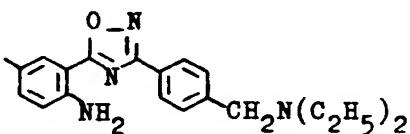
2721955

Bsp. Diazokomp.

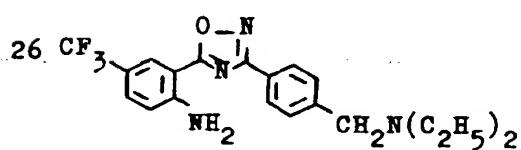
Kupplungskomp.

Salzbildung mit

25

Dodecylbenzolsulfon-
säure

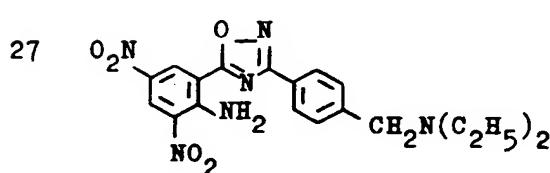
26



"

"

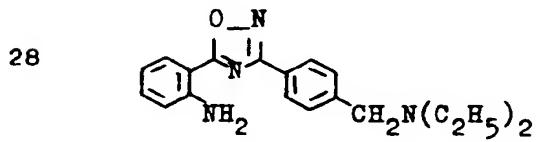
27



"

"

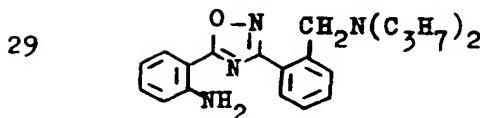
28



"

o-Hydroxynonylbenzol-
sulfonsäure

29



"

Dodecylbenzolsulfon-
säure

30



"

"

-18-

809847 / 0274

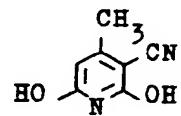
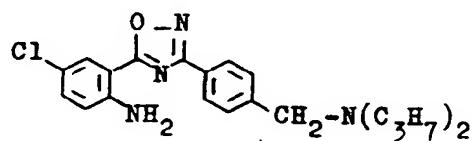
Bsp.	Diazokomp.	Kupplungskomp.	Salzbildung mit
31			p-tert-Butylphenol-sulfonsäure
32	"	"	-
33	"	"	Äthylhexylnaphthalin-1-sulfonsäure
34	"		Dodecylbenzolsulfonsäure
35	"		"
36	"		"
37	"	"	Dodecylbenzolsulfonsäure
38	"	"	2 Mol "

Bsp. Diazokomp.

Kupplungskomp.

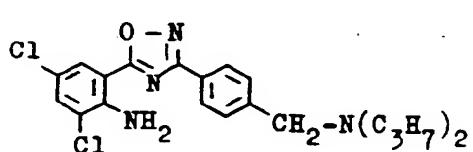
Salzbildung mit

39



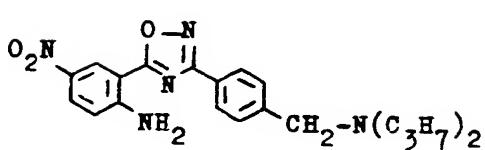
Dodecylbenzolsulfon-
säure

40



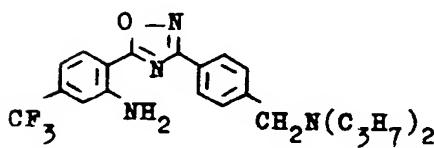
" " "

41



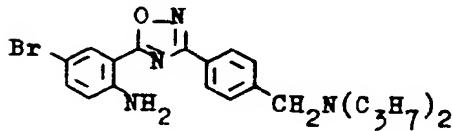
" " "

42



" " "

43



" " "

2721955

Bsp.	Diazokomp.	Kupplungskomp.	Salzbildung mit
44			Dodecylbenzolsulfon-säure
45		"	"
46		"	"
47		"	"
48	"		"
49	"		-
50		"	Dodecylbenzolsulfon-säure

809847 / 0274

-21-

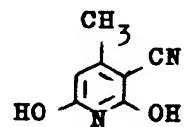
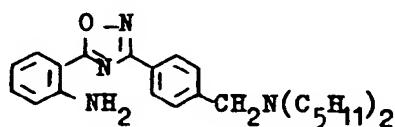
2721955

Bsp. Diazokomp.

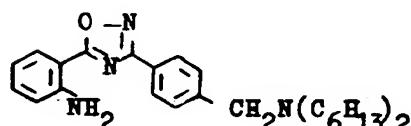
Kupplungskomp.

Salzbildung mit

51

Dodecylbenzolsulfon-
säure

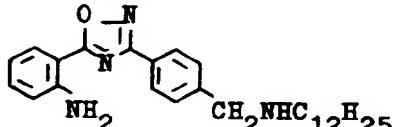
52



"

"

53



"

"

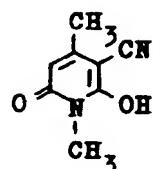
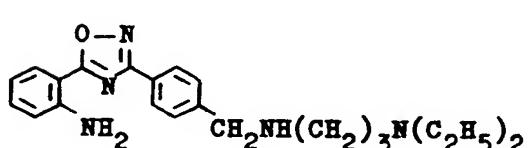
54



"

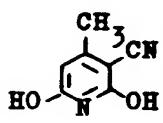
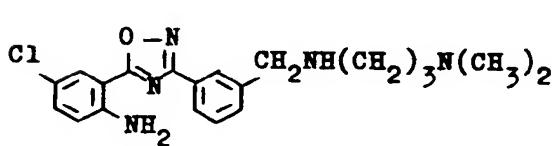
"

55



-

56

Dodecylbenzolsulfon-
säure

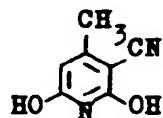
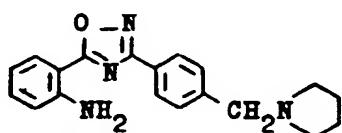
2721955

Bsp. Diazokomp.

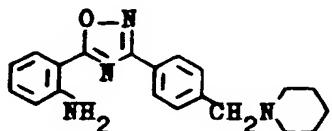
Kupplungskomp.

Salzbildung mit

57

Dodecylbenzolsulfon-
säure

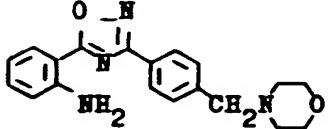
58



"

"

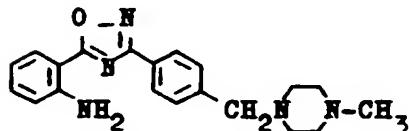
59



"

"

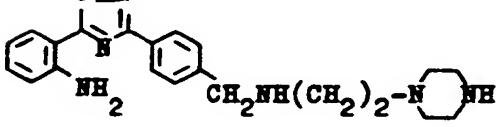
60



"

"

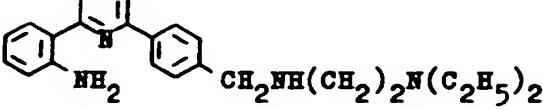
61



"

"

62



"

"

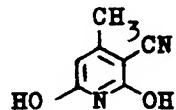
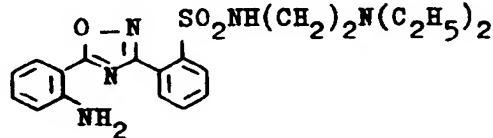
2721955

Bsp. Diazokomp.

Kupplungskomp.

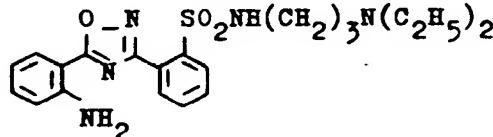
Salzbildung mit

63



Dodecylbenzolsulfon-
säure

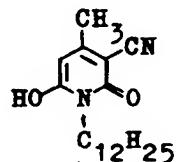
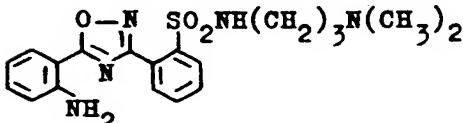
64



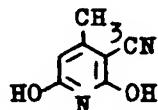
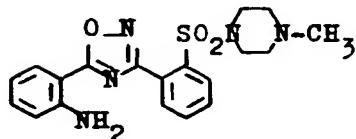
"

"

65

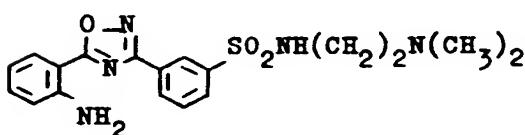


66



Dodecylbenzolsulfon-
säure

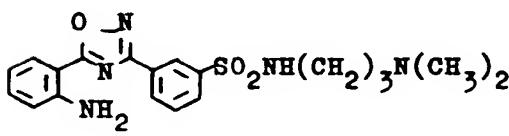
67



"

"

68



"

"

2721955

Bsp. Diazokomp.

Kupplungskomp.

Salzbildung mit

69			Dodecylbenzenolsulfon-säure
70		"	"
71		"	"
72			"
73			"
74	"	"	"
75		"	Dodecylbenzenolsulfon-säure

809847 / 0274

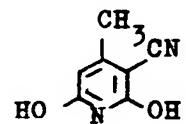
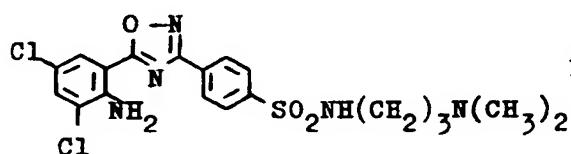
-25-

Bsp. Diazokomp.

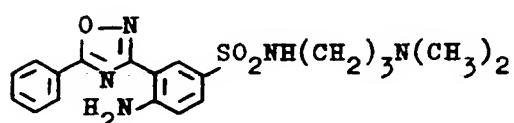
Kupplungskomp.

Salzbildung mit

76

Dodecylbenzolsulfon-
säure

77



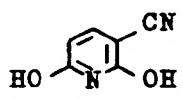
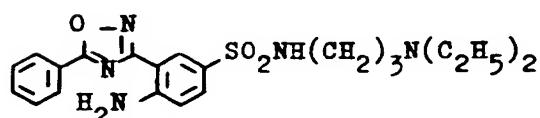
" "

78

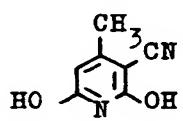
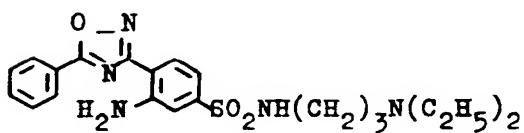
" "

-

79

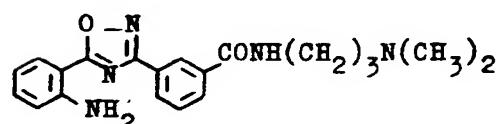
Dodecylbenzolsulfon-
säure

80



"

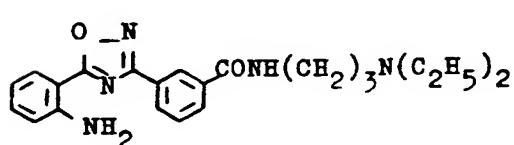
81



"

"

82



"

"

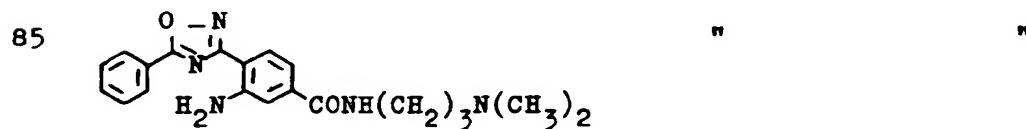
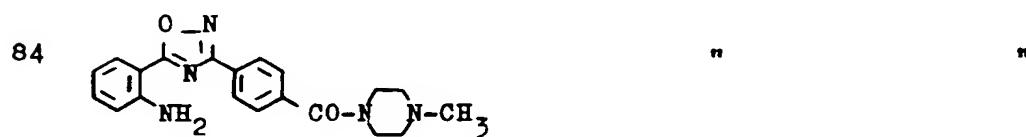
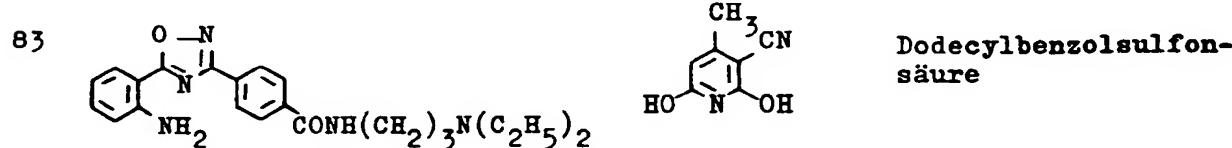
809847/0274

-26-

Bsp. Diazokomp.

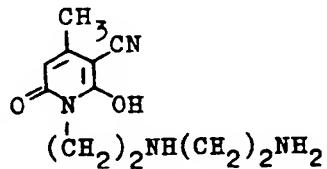
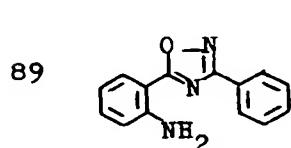
Kupplungskomp.

Salzbildung mit

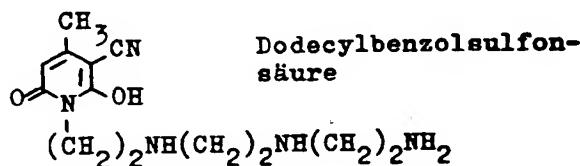


2721955

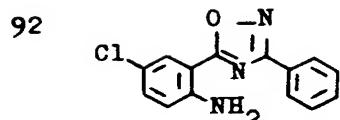
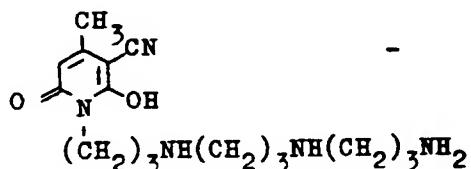
Bsp.	Diazokomp.	Kupplungskomp.	Salzbildung mit
------	------------	----------------	-----------------



90 "

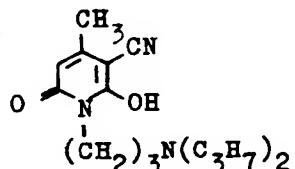


91 "

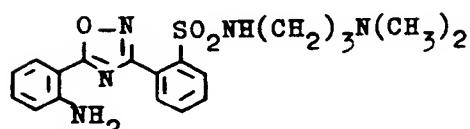


"

93 "



94



"

Dodecylbenzolsulfon-säure

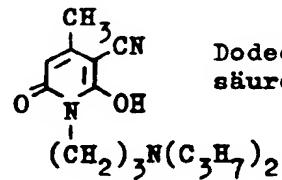
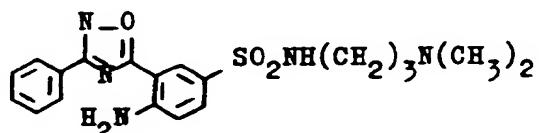
2721955

Bsp. Diazokomp.

Kupplungskomp.

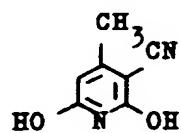
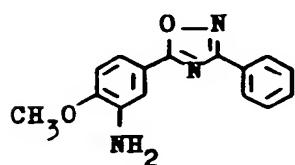
Salzbildung mit

95

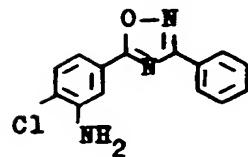


Dodecylbenzolsulfon-
säure

96



97



BASF Aktiengesellschaft

809847 / 0274

THIS PAGE BLANK (USPTO)